## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D **27 OCT 2004**WIPO PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 47 440.4

Anmeldetag:

13. Oktober 2003

Anmelder/inhaber:

BAYER CropScience AG,

40789 Monheim/DE

Bezeichnung:

Synergistische insektizide Mischungen

IPC:

A 01 N 43/38

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Juli 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

SLe

Stromme

#### Synergistische insektizide Mischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die als Wirkstoffe jeweils zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide enthalten und sehr gute insektizide Eigenschaften besitzen.

Es ist bereits bekannt, dass Chlornicotinylinsektizide zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten eingesetzt werden können. Zu den Chlornicotinylinsektiziden gehören folgende Verbindungen:

Imidacloprid der Formel (I)

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow N - H$$

$$N \longrightarrow NO_2$$
(I)

(vgl. EP 0 192 060)

5

10

15

20

Clothianidin der Formel (II)

$$CI \xrightarrow{N} CH_2 \xrightarrow{H} H \xrightarrow{H} CH_3$$

$$N \xrightarrow{NO_2} CH_3$$

$$(II)$$

(EP 0 376 279)

(IV)

Dinotefuran der Formel (III)

$$O \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow N \longrightarrow CH_3$$

$$N \longrightarrow NO_2$$
(III)

5 (EP 0 649 845)

Thiamethoxam der Formel (IV)

(EP 0 580 553)

10

15

Thiacloprid der Formel (V)

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow S$$
 $CN$ 
 $(V)$ 

(EP-0 235 725)

Acetamiprid der Formel (VI)

$$CI \xrightarrow{\qquad \qquad CH_{2}-N} CH_{3} CH_{3}$$

$$CN$$

$$(VI)$$

5 (WO 91/04965)

Nitenpyram der Formel (VII)

$$CI \longrightarrow CH_{2}^{C_{2}H_{5}} \stackrel{H}{\underset{CH}{\overset{}}} V \longrightarrow CH_{3}$$

$$(VII)$$

10

(EP 0 302 389)

Die Wirksamkeit dieser Verbindungen ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen oder gegen einzelne Schädlinge in manchen Fällen zu wünschen übrig.

15

Es wurde nun gefunden, dass Mischungen enthaltend jeweils mindestens zwei und insbesondere genau zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide, insbesondere der Formeln (I) bis (VII) synergistisch wirksam sind und sich zur Bekämpfung tierischer Schädlinge eignen. Aufgrund dieses Synergismus können deutlich geringere Wirkstoffmengen verwendet werden, d.h. die Wirkung der Mischung ist größer als die Wirkung der Einzelkomponenten.

20

Das Verhältnis der beiden eingesetzten Wirkstoffe zueinander, sowie die anzuwendende Gesamtmenge-der Mischung ist-von-der-Art-und-dem Vorkommen der Insekten bzw. Akarinen abhängig und kann in einem weiten Bereich variiert werden. Die optimalen Verhältnisse und Gesamteinsatzmengen können bei jeder Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden.

5 Folgende erfindungsgemäße Mischungen seien im Einzelnen genannt:

#### <u>Tabelle</u>

Mischung	Erster	Zweiter	bevorzugtes	ganz bevorzugtes
Nr.	Wirkstoff	Wirkstoff	Mischungsverhältnis	Mischungsverhältnis
-1	Imidacloprid	Clothianidin	100 : 1 - 1 : 100	10:1-1:10
2	Imidacloprid	Dinotefuran	11	· n
. 3	Imidacloprid	Thiamethoxam	. 11	. 11
4	Imidacloprid	Thiacloprid	11	11
5	Imidacloprid	Acetamiprid	11	11
6	Imidacloprid	Nitenpyram	tt	11
7	Clothianidin	Dinotefuran	11	11
8	Clothianidin	Thiamethoxam	. 11	11
9	Clothianidin	Thiacloprid	11	. "
10	Clothianidin	Acetamiprid	11	. 11
11	Clothianidin	Nitenpyram	11	. 11
12	Dinotefuran	Thiamethoxam	11	."
13	Dinotefuran	Thiacloprid	# .	"
14	Dinotefuran	Acetamiprid	, n	11
15	Dinotefuran	Nitenpyram	, II	11
16	Thiamethoxam	Thiacloprid	11	11
17	Thiamethoxam	Acetamiprid	n	17
18	Thiamethoxam.	Nitenpyram	. 11	H
19	Thiacloprid	Acetamiprid	1)	n
20	Thiacloprid	Nitenpyram		11
21	Acetamiprid	Nitenpyram	n	

Die Wirkstoffkombinationen eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere

Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

10 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

15

5

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

20

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

25

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.

30

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B.-Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella occidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

15

10

5

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

25

30

20

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,

Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp.,

Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

25

10

15

20

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

15

10

5

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

20

Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

30

25

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der-Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,

5

10

15

20

2:5

30

also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospho-

lipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten bevorzugt neben den beiden Chlornicotinylinsektiziden der Formeln (I) bis(VII) keine weiteren Wirkstoffe.

15

20

30

10

5

Der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können gegebenenfalls in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

25 Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

#### Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Dichlorophen, Diclobutrazol, Debacarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diethofencarb, Ditalimfos, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Dithianon, Diniconazol-M, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

15

5

10 .

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol; Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

20

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

25

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfer-naphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

10

15

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

20

25

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

30

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705,

5

OK-8801,

α-(1,1-Dimethylethyl)-β-(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

10

α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

 $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

15

 $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

20

(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester

25

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

30

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

10

20

25

30

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

5 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,

1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,

2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,

2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,

15 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,

2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,

2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-ß-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,

2-Aminobutan,

2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,

2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,

- 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
- 2-Phenylphenol(OPP),
- 5 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
  - 3,5-Dichlor-N-[cyan](1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
  - 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo)-1H-inden-2-carbonitril,
- 10
- 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
- 4-Chlor-2-cyan-N, N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
- 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
  - 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
  - 8-Hydroxychinolinsulfat,
- 20
- 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
- bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
- cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
  - cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,
- 30 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,

Kaliumhydrogencarbonat,

Methantetrathiol-Natriumsalz,

5 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,

Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,

Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,

N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,

N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,

N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

25 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,

N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

10

20

30

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on.

#### 10 Bakterizide:

5

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

#### 15 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Cyanophos,

Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

25

30

20

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

5

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomophthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

10

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

15

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

20

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kempolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

25

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metarhizium amisophiae, Metarhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,

30

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

10

5

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfotep, Sulprofos,

15

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

20

30

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

25 YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

	(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetr	
4	/ <_Phenovimheni/ll_methi/l_/ / 1 1-IEIT	amethyicycionronanecarnoxyiai
ı		amemyicyclopiopanocarooxyra

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H) imin

5

2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

10

2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

3-Methylphenyl-propylcarbamat

15

4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol

4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon

20

4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon

25

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

30

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

5

20

25

30

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

15 N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia-spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia-spp., Wöhlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp.

25

10

15

20 -

5

10

15

20

25

30

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp.

Aus der Unterklasse der Acari (Acarina) und den Ordnungen der Metasowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen

5

10

20

25

30

Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonel u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

#### Käfer-wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus-brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus-linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron

spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

5 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

10

15

20

25

30

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

30

25

5

10

15

20

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

10

15

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

20

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

·25

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze-und/oder bindende-trocknende-Öle, insbesondere-Bindemittel bestehend

30

aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

10

5

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

15

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung, Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

20

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel-(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

25

30

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester-sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch- chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

25

20

5

10

15

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

10

5

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

15

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

20

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

#### Algizide wie

25

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

#### Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole-wie
Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propi-

conazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

5

10

15

20

25

30

Fe-Komplex-Bildner, Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten den Wirkstoff in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eingearbeitet werden.

10

15

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

20

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

25

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus\_der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

30

Aus-der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

20

10

15

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

5

10

15

20.

25

30

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide kann auch in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen erfolgen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gelund Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckehen und Mottengelen als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können die Aufwandmengen je-nach Applikationsart-innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff-

kombination im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha.

Die gute insektizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Die zu erwartende Wirkung füreine gegebene Kombination zweier Verbindungen kann wie folgt berechent werden (vgl. COLBY, S.R.; "Caculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, Seiten 20-22, 1967);

Wenn

15 X =

Wirksamkeit ausgedrückt in %, Abtötung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle durch Verbindung A (Wirkstoff der Formel I) bei einer Konzentration von n ppm

und

. 20

Y = Wirksamkeit ausgedrückt in %, Abtötung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle durch Verbindung B (Wirkstoff der Formel I) bei einer Konzentration von n ppm

25 und

E =

Wirksamkeit ausgedrückt in %, Abtötung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle, wenn man die Mischung A und B mit m und n ppm anwendet,

30

dann ist 
$$E = X + Y - \frac{X \times Y}{100}$$

Ist die tatsächliche Schädigung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, das heißt, sie zeigt einen synergistischen Effekt.

#### Beispiel A

#### Aphis gossypii-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: :

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollblätter (Gossypium hirsutum), die stark von der Baumwollblattlaus (Aphis gossypii) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

20

10

Tabelle A
pflanzenschädigende Insekten

## Aphis gossypii-Test

10

15

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 <sup>d</sup>
Thiacloprid	0,8	25
Clothianidin	0,8	0
Thiacloprid + Clothianidin (1:1) erfindungsgemäß	0,8 + 0,8	gef.* <u>ber.</u> ** 98 25

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### **Beispiel B**

#### Bemisia tabaci-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollpflanzen (Gossypium hirsutum), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege (Bemisia tabaci) befallen sind, werden mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Weißen Fliegen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Weißen Fliegen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

10

15

Tabelle B pflanzenschädigende Insekten Bemisia tabaci-Test

,

10

. 15

20

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 12 <sup>d</sup>
Thiacloprid	0,8	80
Clothianidin	0,8	35
Thiacloprid + Clothianidin (1:1) erfindungsgemäß	0,8 + 0,8	<u>gef.</u> * <u>ber.</u> ** 92,5 87

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit \*\*ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel C

#### Heliothis armigera-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Heliothis armigera-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

·20

10.

15 -

Tabelle C

pflanzenschädigende Insekten

Heliothis armigera-Test

	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 <sup>d</sup>
10 .	Thiacloprid	4	35
15	Clothianidin	4	45
20	Thiacloprid + Clothianidin (1:1) erfindungsgemäß	4+4	<u>gef.</u> * <u>ber.</u> ** 90 64,25

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

25

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel D

#### Myzus persicae-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

20

10

# Tabelle D pflanzenschädigende Insekten Myzus persicae-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgra in % nach 6 <sup>d</sup>
Thiacloprid	0,8	20
Clothianidin	0,8	65
Thiacloprid + Clothianidin (1:1) erfindungsgemäß		ge <u>f.</u> * <u>ber.</u> **
ermidungsgemab	0.8 + 0.8	<u>gef.</u> * <u>ber.</u> ** 95 72

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel E

#### Plutella xylostella-Test (normaler Stamm)

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella/sensibler Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

20

10

5

Tabelle E

## pflanzenschädigende Insekten Plutella xylostella-Test (normaler Stamm)

Abtötungsgrad Wirkstoffe Wirkstoffkonin % nach 6d zentration in ppm Thiacloprid 10 20 15 Clothianidin 20 60 15 Thiacloprid + Clothianidin (1:1) erfindungsgemäß <u>gef.</u>\* ber.\*\* 20 20 + 20100 66

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### <u>Beispiel F</u>

#### Heliothis armigera-Test

Lösungsmittel:

5

10

15

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Heliothis armigera-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

.20

### Tabelle F pflanzenschädigende Insekten Heliothis armigera-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgra in % nach 7 <sup>d</sup>
Imidacloprid	4	10
Thiacloprid	0,8	0
Imidacloprid + Thiacloprid (5 : erfindungsgemäß	: 1)	gef.* ber.**
ormidangsgoman	4+0,8	20 10

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit
\*\*ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel G

#### Myzus-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

20

15

Tabelle G pflanzenschädigende Insekten

## Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgra in % nach 6 <sup>d</sup>
Imidacloprid	0,16	10
Thiacloprid	0,16	10
Imidacloprid + Thiacloprid (1 : 1) erfindungsgemäß	0,16 + 0,16	<u>gef.</u> * <u>ber.</u> ** 30 19

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit
\*\*ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel H

#### Plutella-Test (normaler Stamm)

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella/normaler Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

20

Tabelle H pflanzenschädigende Insekten Plutella-Test (normaler Stamm)

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
10	Imidacloprid	20	15 ·
15	Thiacloprid	4	0
20	Imidacloprid + Thiacloprid (5 : 1 erfindungsgemäß	20 + 4	gef.* ber.** 55 15

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit
\*\*ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel I

#### Spodoptera exigua-Test

Lösungsmittel:

5

10

15

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera exigua) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

20

Tabelle I pflanzenschädigende Insekten Spodoptera exigua-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgradin % nach 7d
Imidacloprid	100	45
Thiacloprid	100	0 .

55

100 + 100

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit \*\*ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel J

#### Spodoptera frugiperda-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera frugiperda) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20

10

15

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle J

pflanzenschädigende Insekten Spodoptera frugiperda-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgra in % nach 7 <sup>d</sup>
Imidacloprid	0,8	20 .
Thiacloprid	0,8	10
Imidacloprid + Thiaclo	prid (1 : 1) 0,8 + 0,8	gef.* <u>ber.</u> ** 40 28

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel K

#### Bemisia tabaci-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollpflanzen (Gossypium hirsutum), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege (Bemisia tabaci) befallen sind, werden mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Weißen Fliegen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Weißen Fliegen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

10

15

#### Tabelle K pflanzenschädigende Insekten Bemisia tabaci-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgra in % nach 10
Imidacloprid	0,16	5
Clothianidin	0,16	5
Imidacloprid + Clothianidin (1:1) erfindungsgemäß	0,16 + 0,16	gef.* ber.** 35 9,75

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit \*\*ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel L

#### Heliothis armigera-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Heliothis armigera-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

20

10

## Tabelle L pflanzenschädigende Insekten Heliothis armigera-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgra in % nach 6d
Imidacloprid	4	10
Clothianidin	4	0 .
Imidacloprid + Clothianidin (1:1 erfindungsgemäß	) 4+4	<u>gef.</u> * <u>ber.</u> ** 70 . 10

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit \*\*ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel M

#### Myzus persicae-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

20

15

## Tabelle M pflanzenschädigende Insekten Myzus persicae-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 <sup>d</sup>
Imidacloprid	0,16	50
Clothianidin	0,16	0
Imidacloprid + Clothianidin (1 : 1 erfindungsgemäß	) 0,16 + 0,16	gef.* ber.** 70 50

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit \*\*ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel N

#### Spodoptera exigua-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera exigua) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

20

10

## Tabelle N pflanzenschädigende Insekten Spodoptera exigua-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 <sup>d</sup>
Imidacloprid	20	10
Clothianin	20	10
Imidacloprid + Clothianin (1:1) erfindungsgemäß	20 +20	<u>gef.</u> * <u>ber.</u> ** 70 19

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit \*\*ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### **Patentansprüche**

- 1. Mittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, enthaltend eine synergistisch wirksame Mischung von zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide.
- Mittel gemäß Anspruch 1, wobei die Chlornicotinylinsektizide aus der Reihe Imidacloprid, Clothianidin, Dinotefuran, Thiamethoxam, Thiacloprid, Acetamiprid und Nitenpyram ausgewählt sind.
- 3. Mittel gemäß Anspruch 1, in welchem eine der folgenden Wirkstoffkombinationen 1 bis 21 vorliegt:

Mischung	Erster	Zweiter
Nr.	Wirkstoff	Wirkstoff
1	Imidaeloprid	. Clothianidin
2	Imidacloprid	Dinotefuran
3	Imidacloprid	Thiamethoxam
4	Imidacloprid	Thiacloprid
. 5	Imidacloprid	Acetamiprid
6	Imidacloprid	Nitenpyram
7 .	Clothianidin	Dinotefuran
8 ·	Clothianidin	Thiamethoxam
· 9	Clothianidin	Thiacloprid
10	Clothianidin	Acetamiprid
11	Clothianidin	Nitenpyram
12.	Dinotefuran	Thiamethoxam
13	Dinotefuran	Thiacloprid
14	Dinotefuran	Acetamiprid
15	Dinotefuran	Nitenpyram

10

Mischung Nr.	Erster Wirkstoff	Zweiter Wirkstoff
16	Thiamethoxam	Thiacloprid
17	Thiamethoxam	Acetamiprid
18	Thiamethoxam	Nitenpyram
19	Thiacloprid	Acetamiprid
20	Thiacloprid	Nitenpyram
. 21 .	Acetamiprid	Nitenpyram

- 4. Verwendung von Mitteln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
- 5 5. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man eine synergistisch wirksame Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

#### Synergistische insektizide Mischungen

#### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft insektizide Mischungen, enthaltend als Wirkstoffe jeweils zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.